

19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 Off nl ungsschrift
11 DE 3147757 A1

51 Int. Cl. 3:
C08 G 2/10
C 08 G 2/22
C 08 G 2/24
C 08 L 59/04

21 Aktenzeichen:
22 Anmeldetag:
43 Offenlegungstag:

P 31 47 757.7
2. 12. 81
15. 7. 82

30 Unionspriorität: 32 33 31
02.12.80 PL P-228211

71 Anmelder:
Instytut Chemii Przemysłowej, Warszawa, PL

74 Vertreter:
Zellentin, R., Dipl.-Geologe Dr.rer.nat., 8000 München;
Zellentin, W., Dipl.-Ing., Pat.-Anw., 6700 Ludwigshafen

72 Erfinder:
Bojarski, Jerzy; Fejgin, Jerzy, Dr.chem. Dipl.-Ing.;
Majewski, Witold; Dmowska, Grazyna; Stasinski, Janusz,
Warschau, PL; Kasznia, Andrzej, Tarnów, PL

54 »Verfahren zur Herstellung von thermoplastischen Terpolymeren von Trioxan mit verbesserter Festigkeit«

Verfahren zur Herstellung von thermoplastischen Terpolymeren des Trioxans, die bei einer verbesserten Festigkeit gleichzeitig wie übliche Thermoplasten durch Injektionsformen und Extrusionsformen verarbeitet werden können, bei dem die kationische Copolymerisation des Trioxans unter Zugabe eines Vernetzungsmittels mit mindestens zwei α -Oxidgruppen oder zwei cyclischen Acetalgruppen, wie beispielsweise Epoxidharzen, und eines Molekulargewichtsreglers, wie Methanol oder Methylal, durchgeführt wird.

(31 47 757)

DE 3147757 A1

DE 3147757 A1

1

PATENTANWALTE
Z E L L E N T I N
ZWEIBRÜCKENSTR. 16
8000 MÜNCHEN 2

5

Instytut Chemii Przemysłowej
Warszawa, Polen

2. Dezember 1981

AS/Hu

CW 220

10

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von thermoplastischen Terpolymeren von Trioxan mit erhöhter Festigkeit auf dem Wege der kationischen Copolymerisation von Trioxan mit einem cyclischen Comonomeren, wie einem cyclischen Oxid oder einem cyclischen Acetal, dadurch gekennzeichnet, daß die Copolymerisation unter Zugabe eines vernetzenden Comonomeren und eines Molekulargewichtsreglers für das gebildete Terpolymere durchgeführt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als vernetzendes Comonomer aliphatische, aromatische und cycloaliphatische Verbindungen mit wenigstens zwei α -Oxidgruppen oder zwei cyclischen Acetalgruppen vorzugsweise Epoxidharze, in einer Menge von 0,01 bis 2 Gewichtsprozent, bezogen auf das Trioxan, verwendet werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Molekulargewichtsregler Alkohole verwendet werden, vorzugsweise Methanol, oder lineare Acetale, vorzugsweise Methylal, und zwar in einer Menge von 0,001 bis 0,5 Gewichtsprozent, bezogen auf Trioxan.

1

PATENTANWALTE
Z E L L E N T I N
ZWEIBRÜCKENSTR. 15
8000 MÜNCHEN 2

5

Instytut Chemii Przemysłowej
Warszawa, Polen

2. Dezember 1981
AS/Hu
CW 220

10

Verfahren zur Herstellung von thermoplastischen Terpoly-
meren von Trioxan mit verbesserter Festigkeit

15

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Her-
stellung von thermoplastischen Terpolymeren von Trioxan
mit verbesserter Festigkeit, die geeignet sind, nach üb-
lichen Methoden des Injektionsformens (injection moulding)
20 und Extrusionsformens verarbeitet zu werden. Diese Ter-
polymeren finden Anwendung als Strukturmaterialien in vie-
len Zweigen der Volkswirtschaft, wie im Maschinenbau, der
Automobilindustrie und der elektronischen Industrie, bei
der Herstellung von Maschinenteilen und Instrumenten, an
25 die hinsichtlich ihrer mechanischen Festigkeit besonders
strenge Anforderungen gestellt werden.

30

Es sind Verfahren zur Herstellung von hochmolekulargewich-
tigen thermoplastischen und thermostabilen Polyacetalen
des Typs von Copolymeren von Trioxan bekannt, bei denen
das Trioxan mit einer geringen Menge eines zweiten Comono-
meren copolymerisiert wird, wobei dieses zweite Comonomere
meist ein cyclisches Oxid, wie z.B. Äthylenoxid, oder ein
cyclisches Acetal, wie z.B. 1,3-Dioxolan (formal vom Äthy-
35 lenglykol abgeleitete Verbindung) und 1,3-Dioxepan (formal
vom 1,4-Butandiol abgeleitete cyclische Verbindung) ist (vgl.
PL-PS 57 936). In der Praxis stellt die Anwesenheit einer

- 1 geringen Menge von der Größenordnung von 2 bis 3 Molprozent
eines Comoneren mit C-C-Bindungen in dem Molekül sicher,
daß Copolymere mit einer sehr viel höheren Thermostabili-
5 tät hergestellt werden können, als sie Homopolymere des
Trioxans besitzen. Der Hauptgrund für eine niedrige Ther-
mostabilität von Homopolymeren des Trioxans ist, daß ein
Depolymerisierungsprozeß, der bei den halbacetalischen
Endgruppen dieser Produkte bei einer Temperatur von 90°C
10 beginnt und bei einer Temperatur von mehr als 120 bis
130°C mit einer nennenswerten Geschwindigkeit abläuft,
möglich ist. Dieser Prozeß besteht in einem schrittweisen
Abspalten von Molekülen aus monomerem Formaldehyd aus
den instabilen halbacetalischen Endgruppen und er führt
zu einer fast vollständigen Zersetzung des Homopolymeren
15 des Trioxans in monomeren Formaldehyden. Die Hauptkette
eines Makromoleküls eines Homopolymeren des Trioxans ent-
hält ausschließlich C-O-Acetalbindungen einer niedrigen
thermischen Stabilität.
- 20 Im Falle von Copolymeren von Trioxan mit Comonomeren,
die C-C-Bindungen im Molekül enthalten, wird der Prozeß
der Depolymerisierung, der von den Enden eines Makromole-
küls her beginnt, an der ersten thermisch stabilen C-C-
Bindung gestoppt, die aus den Comonomeren stammt und bis
25 zu der der Abbau der Hauptkette fortgeschritten ist, was
bedeutet, daß die Zersetzung nicht wie im Falle der Homo-
polymeren des Trioxans bis zu einer vollständigen Zerset-
zung des Makromoleküls fortschreitet.
- 30 Andererseits beeinträchtigt jedoch die Anwesenheit von
fremden Kettenbausteinen, die von den Comonomeren abge-
leitet sind, in den auf Trioxan basierenden Polyacetalen
die strukturelle Regularität dieser Produkte, was zur Ver-
änderungen im Grad der Kristallinität, im morphologischen
35 Charakter und bei der Packungsdichte der Makromoleküle
führt. Diese Veränderungen zeigen einen ausgeprägten

- 1 nachteiligen Effekt auf die mechanischen Eigenschaften der
Copolymeren des Trioxans, und führen in der Regel zu einer
Abnahme ihrer Festigkeit, der durch eine Abnahme ihres
Festigkeitsmoduls in Längsrichtung von 300 bis 400 MPa
5 ausgedrückt wird.

Es sind Verfahren bekannt, die Festigkeit von Polyacetalen
des Typs von Copolymeren des Trioxans dadurch zu verbes-
10 sern, daß Zusammensetzungen hergestellt werden, die fa-
serartige oder pulverisierte Füllstoffe enthalten, bei-
spielsweise Glasfasern oder Titandioxid (vgl. PL-PS 63 468
und 68 085). Diese Verfahren führen in der Tat zu einer
beträchtlichen Zunahme der Festigkeit des Materials, ihr
Nachteil ist jedoch, daß die anderen mechanischen Eigen-
15 schaften, wie die Schlagfestigkeit und die Bruchdehnung
negativ beeinflußt werden, und daß die Streckspannung im
Zugversuch völlig verschwindet.

Die anderen bekannten Verfahren zur Steigerung der Festig-
20 keit von Copolymeren von Trioxan bestehen in der Vernet-
zung dieser Produkte durch die Zugabe eines dritten Co-
monomeren bei der Copolymerisation, die solch eine Anzahl
von funktionellen Gruppen aufweisen, daß sie in der Lage
sind, vernetzende Querverbindungen auszubilden. Ein Nachteil
25 dieser Gruppe von Verfahren besteht im Verschwinden des
Fließens von quervernetzten Polyacetalen im geschmolzenen
Zustand, was es unmöglich macht, diese quervernetzten Poly-
acetale nach den Verfahren des Injektions- oder Extrusions-
Formens zu verarbeiten. So führt die Zugabe von nur
30 0,1 Gewichtsprozent eines vernetzenden Mittels bezogen auf
das Trioxan zur Bildung von Produkten, deren Schmelzindex
nahezu Null ist, wobei dieser Index ein numerisches Kri-
terium der Verarbeitbarkeit von polymeren Materialien ist.
Eine Zugabe von geringeren Mengen eines quervernetzenden
35 Mittels ist unter dem Gesichtspunkt ihrer Wirkung auf die
Festigkeit von Polyacetalen von geringer Wirksamkeit.

1 Es ist ferner ein Verfahren zur Steigerung der Festigkeit
von Polyacetalen bekannt, bei dem Mischungen von linearen
Copolymeren von Trioxan mit quervernetzten Copolymeren
oder Terpolymeren von Trioxan hergestellt werden (vgl.
5 PL-PS 94 376). Dieses Verfahren macht es in der Tat mög-
lich, Zusammensetzungen von Polyacetalen mit gesteigerter
Festigkeit und mit geeigneten Fließeigenschaften in ge-
schmolzenem Zustand zu erhalten, so daß sie nach den übli-
chen Verarbeitungsmethoden, wie sie für Thermoplasten ver-
10 wendet werden, verarbeitet werden können, der Nachteil
dieses Verfahrens besteht jedoch darin, daß in zwei ge-
trennten Herstellungsschritten die beiden Komponenten der
Mischungen hergestellt werden müssen (d.h. ein lineares
Copolymeres und ein quervernetztes Terpolymeres), sowie
15 darin, daß eine weitere zusätzliche technologische Opera-
tion erforderlich ist, nämlich das Vermischen dieser bei-
den Komponenten.

20 Es ist Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren
zur Herstellung von thermoplastischen Polymeren des Trio-
xans anzugeben, nach dem in einem einstufigen Verfahren
Polymere mit einer verbesserten Festigkeit erhalten werden
können, die nach den üblichen Methoden des Injektions-
und Extrusions-Formens verarbeitet werden können.

25 Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß nach dem
weiter unten geschilderten erfindungsgemäßen Verfahren
Polyacetale des Typs von quervernetzten Terpolymeren des
Trioxans in einem Schritt erhalten werden, und daß die
30 Terpolymere durch eine erhöhte Festigkeit im Vergleich
zu den linearen Copolymeren des Trioxans gekennzeichnet
sind, wobei sie gleichzeitig im geschmolzenen Zustand
solche Fließeigenschaften zeigen, daß es möglich ist,
sie in einfacher Weise nach dem Verfahren des Injektions-
35 und Extrusions-Schmelzens unter Bedingungen zu verarbei-
ten, die für andere Typen von Polyacetalen typisch sind.

1 Das Erreichen dieses Ziels wird durch gleichzeitige Einführung eines vernetzenden Comonomeren und einer Verbindung, die als Molekulargewichtsregler wirkt, in das Medium der Polyacetalsynthese möglich.

5 Es ist bekannt, daß die Fließeigenschaften von Polymeren im geschmolzenen Zustand, wie sie z.B. durch ihren Schmelzindex ausgedrückt werden, eine direkte Funktion ihres Molekulargewichts sind, und daß sie umso besser sind, je
10 niedriger dieses Molekulargewicht ist. Dieser Umstand wurde in dem erfindungsgemäßen Verfahren ausgenutzt, um den durch die Vernetzung des Produkts sich verringernden Fließeigenschaften entgegenzuwirken. Es wurde gefunden, daß bei geeigneter Auswahl des Gehalts an einem Vernetzungs-Comonomer und einem Molekulargewichtsregler im Medium bei der
15 kationischen Polymerisation von Trioxan, es möglich ist, Produkte zu erhalten, die trotz erhöhter Festigkeit gute Fließeigenschaften behalten und im Spritzguß- und Extrusionsgußverfahren verarbeitet werden können. Eine entsprechend
20 gewählte Menge des Molekulargewichtsreglers, die in günstiger Weise den Schmelzflußindex eines Polyacetals erhöht, hat keinen negativen Effekt in Bezug auf die mechanischen Eigenschaften des vernetzten Terpolymers.

25

Gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren wird die Copolymerisation von Trioxan mit einem cyclischen Comonomeren, wie z.B. einem cyclischen Oxid oder einem cyclischen Acetal unter Zugabe eines quervernetzenden Comonomeren und
30 eines Molekulargewichtsreglers für für das gebildete Terpolymere durchgeführt. Als quervernetzendes Comonomeres werden verwendet: aliphatische, aromatische und cyclo-

35

- 1 aliphatische Verbindungen, die mindestens zwei α -Oxidgruppen oder zwei cyclische Acetalgruppen pro Molekül aufweisen, vorzugsweise Epoxidharze, in einer Menge von 0,001 bis 2 Gewichtsprozent bezogen auf das Trioxan. Als Molekulargewichtsregler werden verwendet: Alkohole, vorzugsweise Methanol, und lineare Acetale, insbesondere Methylal, in einer Menge von 0,001 bis 0,5 Gewichtsprozent, bezogen auf Trioxan.
- 5
- 10 Nachfolgend wird das erfindungsgemäße Verfahren anhand von Beispielen näher erläutert, wobei die Tabelle I die Ergebnisse von Versuchen zur Bestimmung der Eigenschaften der hergestellten Produkte wiedergibt.
- 15 Beispiel 1
- In einen auf einer Temperatur von 57°C gehaltenen Reaktor, der mit einem Rührer, einem Rückflußkühler, einem Thermometer und einer Zuleitung für ein Inertgas (trockenen Stickstoff) versehen ist, werden nacheinander eingeführt:
- 20 960 g wasserfreies Cyclohexan, 1680 g geschmolzenes, frisch destilliertes Trioxan, 35 g Poly(äthylenoxid) als Modifikator der Copolymerisation, 70 g frisch destilliertes 1,3-Dioxolan, 2,3 g Epoxidharz vom Epidian 5-Typ als quervernetzendes Mittel (0,14 Gewichtsprozent bezogen auf Trioxan) und 0,037 g (0,022 Gewichtsprozent bezogen auf Trioxan) Methanol als Molekulargewichtsregler. Dann werden unter anhaltendem Rühren 2,8 ml $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$ -Komplex als Katalysator zugegeben. Die Reaktion wird innerhalb von 60 Minuten bei einer Temperatur von 57 bis 73°C unter Rühren in einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt (es kommt dabei zu einem spontanen Temperaturanstieg der Reaktionsmischung infolge der exothermen Reaktion). Die Reaktion wird durch Zugabe von 100 ml 5prozentiger Ammoniaklösung in Methanol in die Reaktionsmischung gestoppt. Das während der Reaktion ausgefallene Terpolymere wird abfiltriert, mehrfach mit heißem Wasser und abschließend mit Methanol gewaschen
- 30
- 35

1 und bis zur Gewichtskonstanz bei einer Temperatur von
80°C getrocknet (etwa 16 Stunden), wobei 1370 g Terpoly-
meres in Form eines weißen, feinen Pulvers erhalten werden.
Dieses Produkt wird durch trockene Vermischung mit 0,8 Ge-
5 wichtsprozent von BKF-Antioxidanz und 0,4 Gewichtsprozent
Dicyandiamid stabilisiert und unter Extrusion mit Entlüf-
tung im Temperaturbereich von 175 bis 190°C granuliert.
Der Schmelzindex des Granulats, WSP (200°, 98,1 N) =
9,90 g/10 Minuten. Dieses Granulat wird für die Herstel-
10 lung von Testkörpern für die Bestimmung der mechanischen
Eigenschaften nach dem Verfahren des Injektions-Formens
mit einer Schnecken-Injektions-Formmaschine bei einer Tem-
peratur von 180 bis 195°C, einem Formdruck von 90 bis
120 MPa und einer Formtemperatur von 85°C verwendet. Die
15 Testergebnisse sind in Tabelle I wiedergegeben.

Dieses Produkt ist für die Extrusions- oder Injektions-
Formung von dickwandigen Objekten mit einer Wanddicke
von mehr als 4 mm bestimmt. Infolge einer verbesserten
20 Festigkeit der quervernetzten Terpolymere kann die Dicke
von technischen Objekten, die aus diesem Material herge-
stellt wurden, gegenüber der Dicke derselben Objekte, die
aus einem linearen Copolymeren hergestellt wurden, um
10 bis 20% vermindert werden.

25 Zu Vergleichszwecken wurde eine Copolymerisation unter
identischen Bedingungen durchgeführt, jedoch ohne Zugabe
des Methanols als Molekulargewichtsregler. Ein Terpoly-
meres mit einem Schmelzindex, WSP (200°, 98,1 N) unter
30 0,2 g/10 Minuten wurde hergestellt, das weder für die
Injektionsformung noch für die Extrusionsformung geeignet
war. Unter identischen Bedingungen wurde ferner eine Ver-
gleichssynthese eines linearen Copolymeren von Trioxan
und 1,3-Dioxolan durchgeführt, ohne daß jedoch der Reak-
35 tionsmischung sowohl das Vernetzungsmittel (Epoxidharz)
und der Molekulargewichtsregler (Methanol) zugesetzt wurden.

1 Das erhaltene Copolymere wurde granuliert und unter identischen Bedingungen wie das vernetzte Terpolymere injektionsgeformt, und die mechanischen Eigenschaften der Formteile sind in Tabelle I mit angeführt.

5

Beispiel 2

Das Verfahren war ähnlich dem von Beispiel 1, mit der Ausnahme, daß anstelle von 2,3 g Epoxidharz des Epidian 5-Typs 1,7 g (0,1 Gewichtsprozent bezogen auf Trioxan) des Diglicydläthers von Bisphenol A zugesetzt wurden, und daß die Menge an zugesetztem Methanol von 0,037 g auf 0,025 g (0,015 Gewichtsprozent bezogen auf Trioxan) vermindert wurde. Es wurde ein Granulat mit einem Schmelzindex, $WSP(200^{\circ}, 98,1 N) = 17 \text{ g} / 10 \text{ Minuten}$ hergestellt, und seine mechanischen Eigenschaften sind ebenfalls in Tabelle I wiedergegeben.

Dieses Terpolymere ist für die Herstellung von injektionsgeformten Objekten mit einer Wanddicke im Bereich von 1 bis 3 mm bestimmt. Es ist durch eine höhere Festigkeit, eine niedrige Schrumpfung in der Form und eine enge Dimensionstoleranz gekennzeichnet,

Beispiel 3

25 Das Verfahren war ähnlich zu dem von Beispiel 1, mit der Ausnahme, daß anstelle von 0,037 g Methanol 0,037 g Methylal als Molekulargewichtsregler verwendet wurden. Es wurde ein Granulat mit einem Schmelzindex, $WSP(200^{\circ}, 98,1 N) = 14,5 \text{ g} / 10 \text{ Minuten}$ hergestellt und seine mechanischen Eigenschaften sind ebenfalls in Tabelle I angegeben.

30

Beispiel 4

Das verfahren war ähnlich dem von Beispiel 1, mit der Ausnahme, daß 3,4 g (0,2 Gewichtsprozent bezogen auf Trioxan) Epoxidharz des Epidian 5-Typs anstelle von 2,3 g dieses Harzes verwendet werden. Es wurde ein Granulat mit einem

35

- 1 Schmelzindex WSP (200°, 98,1 N) = 3,5 g/ 10 Minuten erhält-
ten. Aus diesem Granulat wurden bei einer Temperatur von
190 bis 200°C und unter einem Druck von 20 MPa Platten ge-
formt, und Testkörper für die Bestimmung der mechanischen
5 Eigenschaften wurden gestanzt.

- Die erhaltenen Eigenschaften sind ebenfalls in Tabelle I
wiedergegeben. Das auf diese Weise verknüpfte Terpoly-
mere ist für die Herstellung von Rohren und technischen
10 Profilen, wie Winkel-, Kanal- und T-Schienen usw. nach
dem Verfahren des Extrusionsformens bestimmt. Infolge
der gesteigerten Festigkeit des vernetzten Terpolymeren
können Druckrohre mit dünneren Wänden hergestellt werden
als im Falle von Rohren aus anderen thermoplastischen Ma-
15 terialien, z.B. aus Polyolefinen, hergestellt werden kön-
nen.

20

25

30

35

1

Tabelle I

5 Beschreibung der mechanischen Eigenschaften von vernetzten Terpolymeren, die unter den in den Beispielen 1 bis 4 angegebenen Bedingungen hergestellt wurden.

Eigenschaften und Einheiten	Beispiel	1	2	3	4	
10	lineares Copolymeres (ohne vernetzen-den Molukulargewichts-regler)	Verknüpf-tes Terpolymeres	Verknüpf-tes Terpolymeres	Verknüpf-tes Terpolymeres	Verknüpf-tes Terpolymeres	
15	Elastizitätsmodul im linearen Bereich,MPa	2250	2800	2650	2800	3000
	Streckspannung MPa	54,0	58,8	57,7	58,0	61,5
20	Zugfestigkeit MPa	51,0	56,0	55,5	55,9	58,1
	Streckung bei der Streckspannung, %	10,0	9,1	8,9	9,0	7,5
25	Streckung bei Bruch, %	23,0	13,1	18,7	17,2	11,0
	Kerbschlagzähigkeit, kJ/m ²	12,4	12,0	14,5	13,8	10,5
30	Erweichungstemperatur bei einer Belastung von 1,8 MPa, °C	72	87	82	85	92

35